



TITLE:

高分子混合系の相分離過程のスケール則(IV高分子,相転移における秩序形成過程の動力学,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

高橋, 正人; 堀内, 浩生; 野瀬, 卓平

CITATION:

高橋, 正人 ...[et al]. 高分子混合系の相分離過程のスケール則(IV高分子,相転移における秩序形成過程の動力学,科研費研究会報告). 物性研究 1986, 46(4): 75-78

ISSUE DATE:

1986-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/92096>

RIGHT:

序 論

相分離の動力学に関する研究は、材料科学や非平衡統計物理学の立場から、理論的にも実験的にも数多くなされており、近年、特に相分離の後期過程が注目されている。後期過程は、自己相似性を保持しつつ、クラスターが粗大化する過程であり、構造関数 $S(k, t)$ に対して、

$$S(k, t) = k m^{-3} \cdot S(k/k_m) \quad (1)$$

のスケール則が成り立つと期待されている。ここで k は波数、 t は相分離開始後の時間、 k_m は $S(k, t)$ の極大値を与える波数であり、 $S(x)$ は t に依らない普遍関数である。最近、Furukawa¹⁾ は、(1) 式のスケール則に基づいた理論的考察から、クラスターの大きさ $R(t)$ の時間発展を調べ、 $R(t) \propto t^{-\phi}$ のべき乗則を得た。それゆえ、 k_m と構造関数すなわち散乱強度の極大値 I_m は、それぞれ

$$k_m \sim R(t)^{-1} \propto t^{\phi}, \quad I_m \propto R(t)^3 \propto t^{\theta} \quad (2)$$

のべき乗則に従い、

$$\theta / \phi = -3 \quad (3)$$

を満足する。 $\theta / \phi = -3$ の関係は、構造関数の総和則からの要請であり、後期過程においてクラスター内の濃度が一定であることを表わす。 ϕ の値は少量析出相の体積分率 v に依存して、臨界組成 ($v = 1/2$) に対する $\phi = -1$ から非臨界組成 ($v < 1/2$) に対する $\phi = -1/3$ まで変化する。さらにFurukawa¹⁾ は、構造関数の波数依存性についても考察している。低波数領域 ($k < k_m$) では秩序変数の保存則より

$$S(k < k_m, t) \propto k^{-2} \quad (4)$$

の波数依存性を持ち、高波数領域 ($k > k_m$) では

$$S(k > k_m, t) \propto k^{-\gamma} \quad (5)$$

となる。 γ は、臨界組成と非臨界組成とで異なり、空間の次元を d として、それぞれ $\gamma = 2d$ (critical)、 $d+1$ (off-critical) となる。(4)、(5) 式を接続することにより、 $S(x)$ に対してFurukawaは

$$S(x) = \frac{(1+\gamma/2)x^2}{\gamma/2+x^{2+\gamma}}, \quad S(1) = 1 \quad (6)$$

を提案している。

2成分液体系に対するスケール則の実験的検証は、Chouら、²⁾ Knoblerら³⁾ によってなされている。構造関数の形については、規格化された I_m ($= \bar{I}_m$) と k_m^3 の積 $k_m^3 \cdot \bar{I}_m$ と構造関数の半値幅より議論しているが、(4)、(5) 式との比較はなされていない。また彼らの用いた系が低分子2成分系であるために、相分離が速く進行して、急冷度 (quench depth) の小さい温度領域でしか測定がなされていない。

本研究は、ポリスチレン (PS) / ポリメチルフェニルシロキサン (PMPS) 混合系の相分離過程における光散乱測定から、スケール則 ((1) 式) の検討と構造関数の波数依存性を調べることを目的とする。本系は低分子二成分系に較べて粘度が高いために、大きい急冷度での測定が可能であった。

実 験

P S は東洋曹達社製であり、重量平均分子量 $M_w = 6,400$ 、多分子性の指標である M_w と数平均分子量 M_n の比 $M_w/M_n = 1.04$ である。一方 P M P S は東レシリコン社製のものを、ベンゼン-メタノール混合溶媒系で分別したもので、GPC 測定の結果 P S 換算で $M_w = 4,000$ 、 $M_w/M_n = 1.43$ であった。混合物試料は、共通溶媒に溶かした溶液から溶媒を除去して得た。

He-Ne レーザーを光源とする光学系を用いて、臨界組成 (30.0wt% P S) と非臨界組成 (38.5wt% P S) について光散乱測定を行なった。測定された散乱光強度に対して、濁度及び、光散乱セルの表面での屈折の効果の補正を行ない構造関数を得た。濁度は透過光の減少より見積もり、その最大値は90%程度であった。屈折効果の補正としては、測定強度 I_{meas} に対して $I(\theta) = I_{\text{meas}}(\theta)n \cos\theta/\sqrt{1-n^2\cos^2\theta}$ より真の散乱光強度 $I(\theta)$ を求めた。 n は屈折率、 θ は散乱角で、測定角度 θ_{meas} より $\sin\theta = (\sin\theta_{\text{meas}})/n$ を用いて決定される。測定角度は $2 \sim 40^\circ$ の範囲であり、温度は $\pm 0.05^\circ\text{C}$ の精度で制御した。

結果と考察

臨界組成に対しては、 k_m 、 I_m 共かなり早い時期 ($\sim 10^2$ s) にベキ乗則 $k_m \propto t^\phi$ 、 $I_m \propto t^\theta$ に従うようになるが、非臨界組成では、かなり後期 ($\sim 10^3$ s) に至ってベキ乗則に従う時間領域が見出せるようになる。後期過程において求められた ϕ 、 θ 及び $|\theta/\phi|$ の値を表 I に示す。カッコを付けて示した数値は、相分離の進行が速く十分なデータを得ることができなかったために信頼性に欠ける。臨界組成にたいしては、 $\phi = -0.61 \sim -0.83$ 、 $\theta = 1.7 \sim 2.6$ であり、測定温度 T の曇点 T_c からの温度差 ΔT が大きくなるにつれて絶対値は増加する。非臨界組成では、 $\phi = -0.21 \sim -0.88$ 、 $\theta = 0.63 \sim 2.20$ である。 ΔT の増加につれてその絶対値は増加するが、ある温度で極大値を示した後減少に転ずる。相等しい ΔT で指数の値を比較してみると、臨界組成の方が絶対値の大きな値を示し、Furukawa の理論¹⁾の予想に一致していることがわかる。 ϕ 、 θ が大きく変化しているにもかかわらず、 $|\theta/\phi|$ はほぼ一定の値をとり、臨界組成に対しては $|\theta/\phi| = 3.0 \pm 0.2$ 、非臨界組成に対しては $|\theta/\phi| = 2.6 \pm 0.4$ である。臨界組成で得られた値はスケーリング理論における総和則からの要請 ((3) 式) を満足するが、

Table I. Values of ϕ , θ , $|\theta/\phi|$, α , β , $|\beta/\alpha|$, and $\Delta(k/k_m)_{1/2}$ for the critical and off-critical quenches.

composition	ΔT	ϕ	θ	$ \theta/\phi $	α	β	$ \beta/\alpha $	$\Delta(k/k_m)_{1/2}$
30.0 wt% (critical)	0.05	-0.61	1.7	2.8	-0.58	1.8	3.2	0.74
	0.24	-0.80	2.6	3.2	-0.79	2.6	3.3	0.95
	0.42	-0.83	2.4	2.9	-0.73	2.6	3.5	1.07
	0.5	(-0.67)	(3.1)	(4.6)	(-0.52)	(3.0)	(5.8)	1.36
38.5 wt% (off-critical)	0.5	-0.21	0.63	3.0	-0.17	0.62	3.7	0.70
	1.02	-0.59	1.30	2.2	-0.40	1.42	3.2	1.34
	1.6	-0.88	2.2	2.4	-0.63	2.5	3.9	1.32
	1.95	-0.81	2.0	2.5	-0.70	2.4	3.3	1.80
	2.5	-0.47	1.3	2.7	-0.39	1.5	3.8	0.90

非臨界組成では、3よりわずかに小さな値が得られており、スケール則からのずれを示唆している。

構造関数のスケール則を検討するために、スケール因子 $a_k(t)$ 、 $a_I(t)$ を導入して、種々の時刻での構造関数を重ね合わせることを試みた。臨界組成での構造関数は相分離の初期では時間の経過と共に高波数側 ($k > k_m$) でより弱い波数依存性を示し、重ね合わせることはできないが、 k_m 、 I_m がべき乗則に従う後期の時間領域では良好な重ね合せ曲線を得ることができた。典型的な例を図1に示す。イソ酪酸/水 (I-W) と2,6-ルチジン/水 (L-W) の系に対して同様な結論がChouら、²⁾ Knoblerら³⁾によって得られている。このような良好な重ね合せの結果として、 $a_k(t) \propto k_m$ 、 $a_I(t) \propto I_m$ が成り立つ。すなわち、 $a_k(t) \propto t^\alpha$ 、 $a_I(t) \propto t^\beta$ のべき乗則が成り立ち、表Iに示すように、 $\alpha \simeq \phi$ 、 $\beta \simeq \theta$ 、従って $|\beta/\alpha| \simeq |\theta/\phi|$ であり、(1) 式のスケール則が成り立つことを示している。臨界組成とは対照的に、非臨界組成での重ね合せは近似的にしか成り立っていない。すなわち、図2に示すように、一見、良好な重ね合せが得られているが、時間の経過と共に高波数側 ($k > k_m$) での波数依存性は弱くなっている。Knobler らは構造関数の一次と二次のモーメント k_1 、 k_2 の比 k_2/k_1^2 が時間の経過と共に増加したことから同様の結論を得ている。構造関数の重ね合せに対する近似的な性格を反映して、表Iに示した α 、 β 、 $|\beta/\alpha|$ は、 ϕ 、 θ 、 $|\theta/\phi|$ と異なっている。すなわち、 $|\alpha|$ は $|\phi|$ よりいくぶん小さく、 β は θ よりいくぶん大きくなっており、従って、 $|\beta/\alpha|$ は3より大きく $|\beta/\alpha| > 3 > |\theta/\phi|$ である。 $|\theta/\phi|$ と $|\beta/\alpha|$ の平均値はほぼ3であることから、後期過程に期待される構造関数の総和則は成り立っていると思われるが、(1) 式のスケール則は近似的にしか成り立っていない。

構造関数の波数依存性を考察するため、臨界組成と非臨界組成に対して重ね合せ曲線を両対数でプロットした結果をそれぞれ図3、図4に模式的に示した。比較のために(6)式の曲線も点線で図中に示した。また合成曲線より得られた半値幅 $\Delta(k/k_m)_{1/2}$ を表Iに

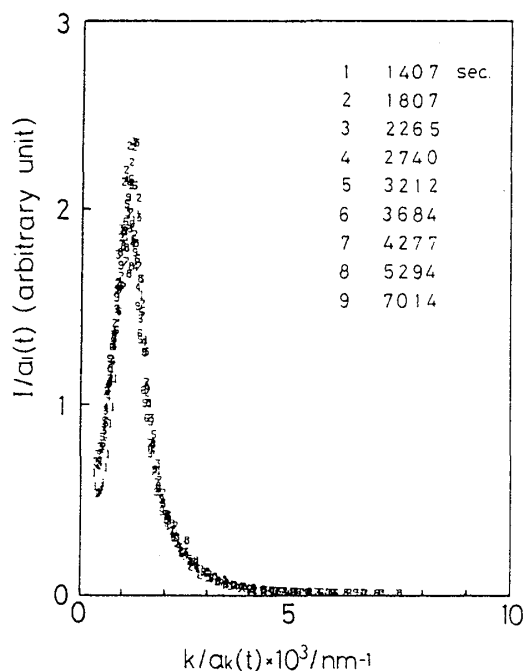


Fig.1 Composit curve of scaled structure function for the critical composition at $\Delta T = 0.05^\circ\text{C}$.

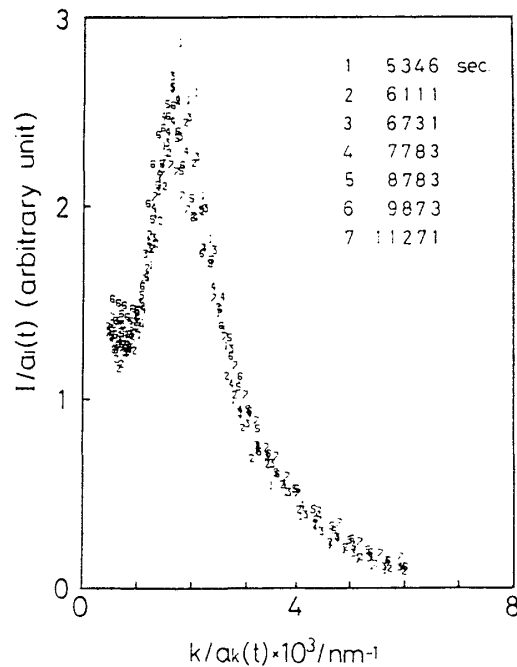


Fig.2 Scaled structure function for the off-critical composition at $\Delta T = 2.50^\circ\text{C}$.

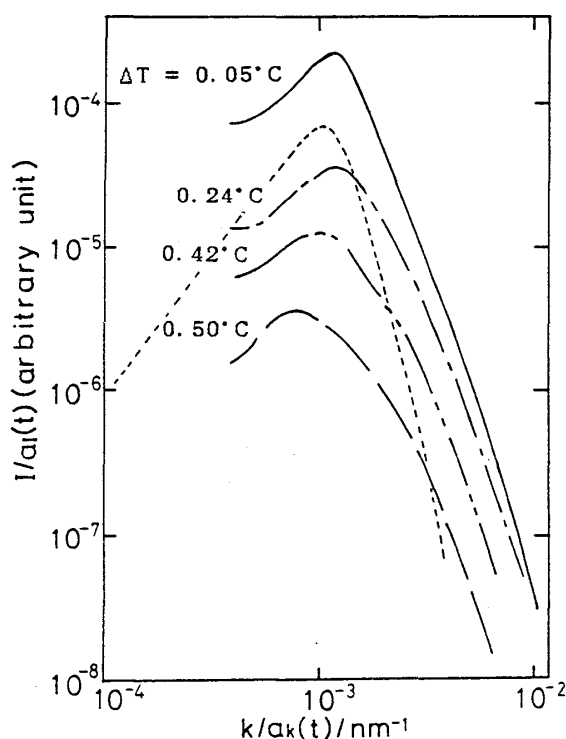


Fig.3 Double logarithmic plot of scaled structure function for the critical composition.

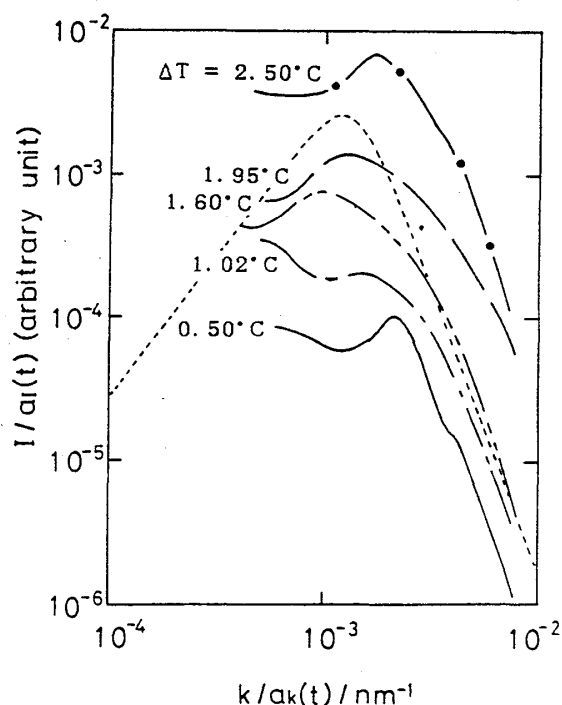


Fig.4 Double logarithmic plot of scaled structure function for the off-critical composition.

示す。臨界組成に対しては、図3にみられるように ΔT の増加と共に構造関数のピークの幅は広がり、これに対応して $\Delta(k/k_m)_{1/2}$ は0.70から1.36まで増加している。これらの値はChouらによる $0.5 \pm 10\%$ (I-W)、 $0.45 \pm 5\%$ (L-W)、Knoblerらによる $0.49 \sim 0.76$ (L-W) よりもいくぶん大きなものであり、 $\Delta(k/k_m)_{1/2}$ の ΔT による増加は大きな急冷度での特徴であると考えられる。非臨界組成に対しては $\Delta(k/k_m)_{1/2}$ は0.70から1.80までの値を取り、 $\Delta T = 2.50^\circ\text{C}$ を除いて臨界組成と同様の温度変化を示している。これらの値はKnoblerらによる $0.88 \sim 1.56$ (I-W)と同程度である。低分子二成分系と同様、本系でも臨界組成で得られた構造関数は非臨界組成におけるそれよりも鋭い形を示している。しかしながら、同程度の ΔT において得られたデータを比較すると、 $\Delta(k/k_m)_{1/2}$ はむしろ同程度の値を持っていると考えられる。低波数側 ($k < k_m$) 及び高波数側 ($k > k_m$) における構造関数の波数依存性を示す指数 ℓ 、 h ($S(k < k_m, t) \propto k^\ell$ 、 $S(k > k_m, t) \propto k^{-h}$) を求めた結果、低波数側においては $\ell < 2$ であり理論 ($\ell = 2$) との一致は良くない。これは、低角側において観測される原因不明の散乱による影響のためと考えられる。また、高波数側では、 h の値は特に ΔT -依存性を示さず、臨界組成に対して4.3、非臨界組成に対して3.8の平均値を与えており、非臨界組成に対しては理論 ($h = \gamma = 4$) との一致は良いが、臨界組成では非臨界組成よりもいくぶん大きな値が観測されているものの理論の予想 ($h = \gamma = 6$) とは一致しない。

文 献

- 1) H. Furukawa: Prog. Theor. Phys. 59 (1978) 1072; Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 136; Phys. Rev. A23 (1981) 1535; Physica 123A (1984) 497.
- 2) Y. C. Chou and W. I. Goldberg: Phys. Rev. A23 (1981) 858.
- 3) C. M. Knobler and N-C Wong: J. Phys. Chem. 85 (1981) 1972.